

## 講義

### 微小角入射 X 線回折・散乱法による表面・薄膜の構造評価

表 和彦

理学電機 X 線研究所

〒196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

(2002年5月22日受理)

X線による表面や薄膜構造解析の方法について紹介する。X線を試料表面に視射角 $1^\circ$ 以下の微小角度で入射すると、鏡面反射や屈折が強く起こる。このような条件で、X線の反射、回折、散乱等を測定することにより、表面構造を詳しく評価することが可能である。ここでは、まず基礎となるX線の全反射現象について簡単に説明し、このような条件での反射や回折などの取り扱いに必要な点について述べる。つぎに、X線反射率法による薄膜評価例、微小角入射X線回折による有機単分子膜の面内方向における凝集構造および結晶成長炉中でのInP表面構造評価例を紹介する。

### Grazing Incidence X-Ray Diffraction/Scattering for Characterizing Surface and Thin Film Structures

Kazuhiko OMOTE

X-Ray Research Laboratory, Rigaku Corporation

2-9-12, Matsubara-cho, Akishima, Tokyo 196-8666, Japan

(Received: May 22, 2002)

Grazing incidence x-ray techniques are presented for characterizing surface and thin film structures. Reflection and refraction effects are significant when x-ray glancing angle to the material surface is less than one degree. Under such a condition, intensity of the transmitted x-ray at the surface is increased and x-ray reflectivity (XRR), scattering, and diffraction are very sensitive for the surface structures. In this paper a principle of the refraction phenomenon and calculation methods for x-ray reflectivity and surface diffraction/scattering intensities are reviewed briefly. Organosilane monolayer and thin  $ZrO_2$  films are analyzed by using XRR. Grazing incidence x-ray diffraction (GIXD) is applied to characterize in-plane structures of organic monolayers both on water surface and silicon wafer. InP surface structure in a MOCVD growth chamber is also reviewed.

1. はじめに

X線回折法はバルクの結晶構造解析に不可欠なものであるが、物質との相互作用が弱いため、表面構造の評価にはそれほど多く使われてこなかった。しかし、滑らかな物質表面に、すれすれの微小角度でX線を入射することにより、表面検出感度を大幅に高めることができる。特に、X線反射率 (x-ray reflectivity: XRR) や微小角入射 X線回折法 (grazing incidence x-ray diffraction: GIXD) により、1 nm 以下の極薄膜や表面原子の再構成による構造変化を評価することが可能である。本報告では、はじめにX線の全反射現象とそれを利用した X 線反射率による構造評価の基

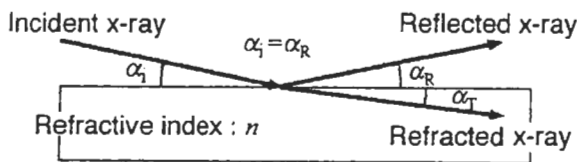


Fig.1 Refraction and Reflection at the surface.

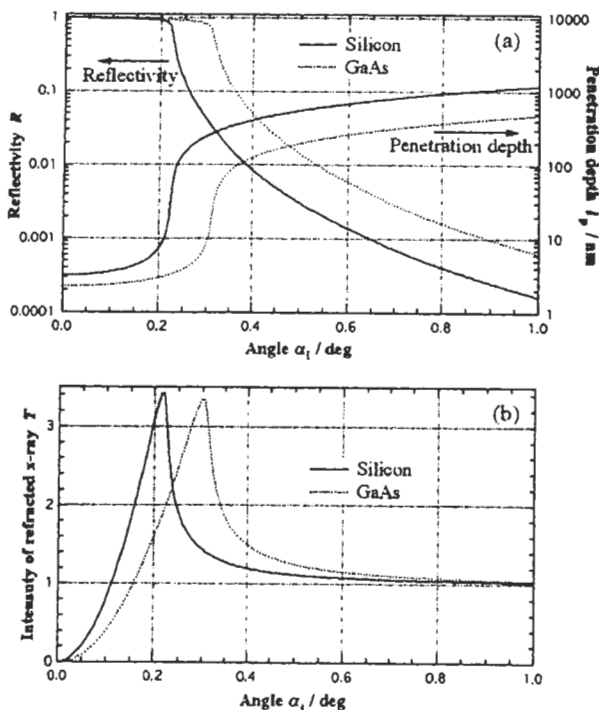


Fig.2 (a) X-ray reflectivity  $R$  and penetration depth  $l_p$ , (b) Intensity of refracted x-rays  $T$  for silicon and GaAs surface with Cu  $K\alpha$  line ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ).

礎について簡単に説明する。また、X線の全反射と X 線回折を組み合わせた微小角入射 X 線回折法についても理論的な取り扱い方法も含め簡単に述べる。次に、以上の原理に基づいた表面構造評価例をいくつか紹介する。

2. X線反射率と微小角入射 X線散乱

X線に対する屈折率  $n$  は、以下の式[1]で表されるように、物質中の電子密度によって決まる。

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_A \rho \frac{\sum_j c_j (Z_j + f_j)}{\sum_j c_j M_j}, \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (1)$$

ここで、 $r_e = 2.818 \times 10^{-13} \text{cm}$  は古典電子半径、 $N_A$  はアボガドロ数、 $c_j$ 、 $Z_j$ 、 $M_j$  および  $f_j$  は  $j$  原子の組成比、原子番号、原子量および異常散乱因子の実数部、 $\rho$  は薄膜の密度、 $\lambda$  はX線の波長、 $\mu$  は線吸収係数である。この式から分かるように  $n$  は物質中において真空中での値 1 より小さくなる。そのため、真空中から物質表面に臨界角  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$  以下の角度でX線が入射するとき全反射が生じる。ただし、 $\delta$  は  $10^{-5}$  オーダーと非常に小さく、そのため  $\theta_c$  は  $0.2^\circ$  から  $0.6^\circ$  程度の小さな角度になる。また、 $\beta$  はX線の吸収によるもので、 $\delta$  よりさらに二桁程度小さい。

Fig. 1で示すように、X線が入射する視射角を  $\alpha_i$  としたときの反射率  $R$  および屈折波による X線強度  $T$  は、次式で書かれる [2, 3].

$$R(\alpha_i) = |r(\alpha_i)|^2, \quad r(\alpha_i) = \frac{\sin \alpha_i - \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}}{\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}} \quad (2)$$

$$T(\alpha_i) = |t(\alpha_i)|^2, \quad t(\alpha_i) = \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}}$$

また、X線強度が  $1/e$  に減衰する深さ  $l_p$  (侵入深さ) も同様な条件で、

$$l_p = \frac{\lambda}{4\pi\beta} \sqrt{\frac{\sin^2\alpha_i - 2\delta}{2} + \sqrt{\frac{(\sin^2\alpha_i - 2\delta)^2}{4} + \beta^2}} \quad (3)$$

と書かれる。シリコンおよび GaAs 表面に Cu K $\alpha$  線 ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を入射した場合のそれぞれの視射角依存性を Fig.2 に示す。

ここで注目すべきは、視射角  $\alpha_i$  が臨界角  $\theta_c$  以下の場合には、侵入深さが数 nm である点である。つまり、内部に X 線を深く侵入させることなく、極表面からの情報が観測可能である。特に、表面における X 線電場強度は Fig.2(b) で示すように臨界角付近で最大になり、ここで表面感度が最高になる。さらに、視射角を臨界角前後で変えることにより、侵入深さを数 nm から数百 nm まで増加させ、深さ方向の構造変化を観測することもできる。

基板を含む層数  $l$  の多層膜からの X 線反射率  $R(\alpha_i)$  は、各々の膜厚  $t_j$ 、屈折率  $n_j$ 、界面粗さを  $\sigma_j$  として、以下のような漸化式を用いて計算される[4]。

$$\begin{aligned} R(\alpha_j) &= \frac{I}{I_0} = |r_{0,1}|^2 \\ r_{j-1,j} &= \frac{r_{j,j+1} + F_{j-1,j}}{r_{j,j+1} F_{j-1,j} + 1} \cdot a_{j-1}^4 \\ F_{j-1,j} &= \frac{g_{j-1} - g_j}{g_{j-1} + g_j} \exp\left(-g_{j-1} g_j \frac{8\pi^2 \sigma_j^2}{\lambda^2}\right) \\ a_j &= \exp\left(-\pi i \frac{t_j g_j}{\lambda}\right), \quad g_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2\alpha_i} \\ r_{l,l+1} &= 0, \quad a_0 = 1, \quad n_0 = 1 \end{aligned} \quad (4)$$

シリコン基板上の 10 nm 金薄膜の X 線反射率パターンを Fig.3 に示す。このように、X 線反射率には、膜厚に応じた振動パターンがみられ、これから、多層構造の評価が可能である。

次ぎに、微小角入射における X 線回折強度を定量的に扱う方法について簡単に説明する。先に述べたように、臨界角近傍では、屈折波の X 線強度

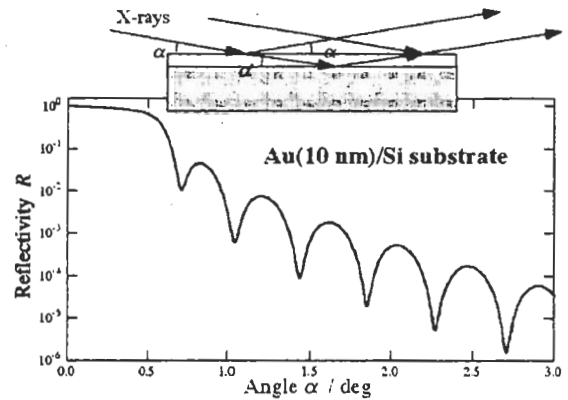


Fig 3. Oscillation of the reflectivity curve of Au thin film on silicon substrate.

と入射 X 線強度の比は Fig.2(b) に示すように 1 から大きくはずれる。このような場合における X 線散乱強度  $I$  は、次のように書くことができる[5]。

$$I = |F(q)|^2 |\iota(\alpha_i)|^2 |\iota(\alpha_r)|^2 \times \int_{\text{layers}} \exp\left[-\frac{z}{l_p(\alpha_i)} - \frac{z}{l_p(\alpha_r)}\right] dz \quad (5)$$

ここで、 $F(q)$  は散乱ベクトル  $q$  における散乱体(結晶)の構造因子、 $\alpha_r$  は散乱 X 線の出射角、 $|\iota(\alpha)|^2$  は(2)式で示した屈折波の X 線強度、 $l_p$  は(3)式の侵入深さである。どちらも入射角(出射角)の関数である。つまり、表面の電場強度と侵入深さが反射・屈折を考慮した形になっている。また、表面が完全結晶の場合には、動力的回折理論と反射・屈折を同時に取り扱う計算が必要である[6]。

### 3. X 線反射率 (XRR) による薄膜構造評価

Fig.4 に示したのは、LB 法で水面上に形成した有機単分子 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$ ) 膜をシリコン基板上に固定した試料の X 線反射率曲線である[7]。

(4)式に基づいたシミュレーションにおいて最小 2 乗法によりパラメータを最適化した曲線も同時に Fig.4 に示した。両者が良く一致していることがわかる。最適化されたパラメータから、膜厚として 1.66 nm という値が得られた。これは、ちょうど膜を形成している分子の長さに相当し、ア

ルキル鎖が立った状態で単分子膜が形成されていることが確認された。また、X線反射率によれば、

水面上の単分子膜をその場で構造評価することも可能である[8]。

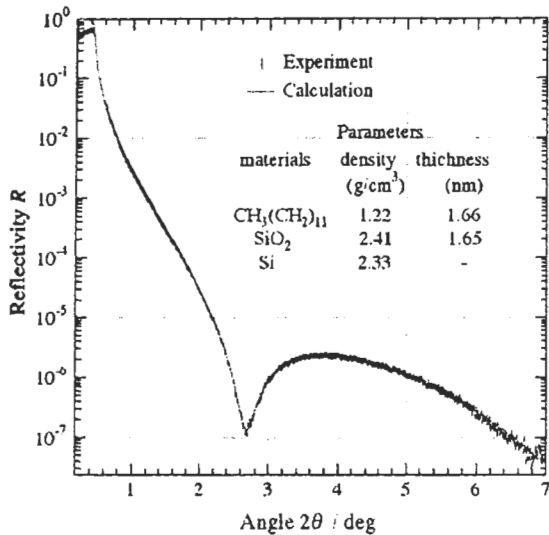


Fig. 4 Measured and calculated x-ray reflectivity curves for organosilane monolayer grown on silicon substrate [7].

Fig.5 に、シリコン基板上に成膜した ZrO<sub>2</sub> 薄膜の反射率曲線を示す。また、表 1 に最適化によって得られた膜構造のパラメータを示す。この膜は、次世代 MOS FET の高誘電率ゲート絶縁膜として開発が進められているものの一つである。したがって、数 nm の膜厚でシリコン上に、均一で絶縁性の良い薄膜を形成する必要がある。X線反射率によって、非破壊で ZrO<sub>2</sub> とシリコンの間に相互拡散により両者の中間的な密度を持つ層が形成されてしまったことがわかる。

以上の例で示したように、X線反射率は、その場観察を含め、非破壊で簡単に表面数 nm の構造を評価できる有効な方法である。

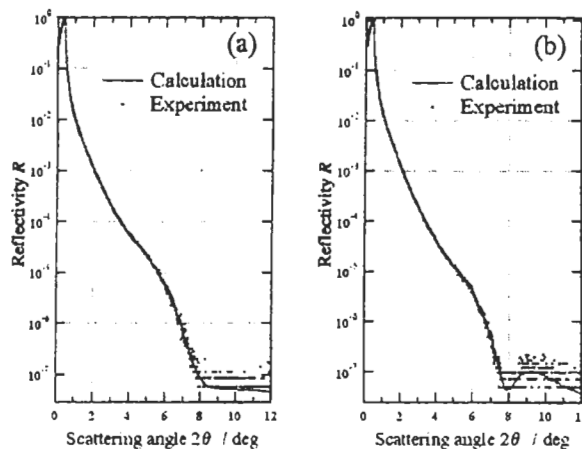


Fig. 5 Measured and calculated x-ray reflectivity curves for ZrO<sub>2</sub> thin films (a) as deposited and (b) after annealing.

Sample	Layers	Thick. (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Rough. (nm)
As-deposited	ZrO <sub>2</sub> (I)	0.75	5.88	0.31
	ZrO <sub>2</sub> (II)	0.41	4.75	0.1
	Zr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O	1.33	3.31	0.1
	Si(Sub.)	-	2.33	0.28
Annealing	ZrO <sub>2</sub> (I)	1.09	5.13	0.28
	Zr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O	0.38	3.96	0.1
	Zr <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O	0.78	3.61	0.1
	Si(Sub.)	-	2.33	0.3

Table 1. Optimized film parameters for the calculated curves in fig. 5.

#### 4. 微小角入射 X 線回折 (GIXD)

X線を全反射臨界角近傍で入射すると、Fig.2 で示したように侵入深さが数 nm に制限され、また、表面における X 線強度が増加する。このような微小角入射 X 線回折の配置を Fig.6 に示す。(a) は入射角を固定して検出器のみをスキャンする

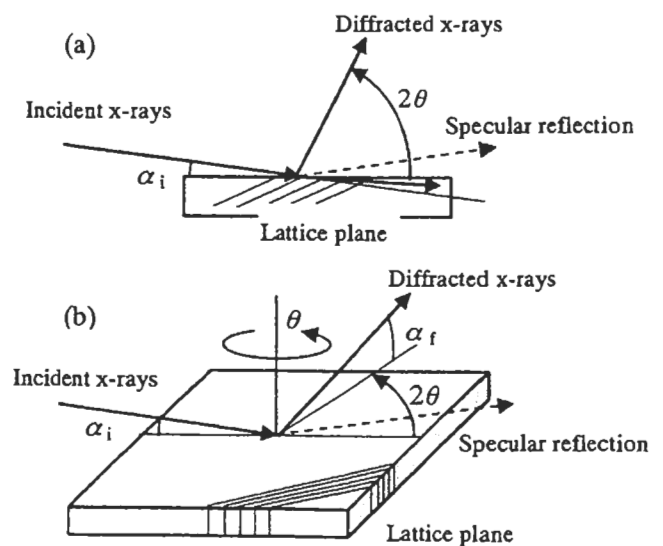


Fig. 6 Grazing incidence x-ray diffraction. (a) Coplanar and (b) non-coplanar geometries.

方法で、簡単に S/N 良く薄膜の X 線回折を測定するには便利な方法である。しかし、検出器のスキヤンにともなう散乱ベクトルの方向が変化してしまうため、配向のあまり強くない多結晶薄膜に限定されてしまう欠点がある。一方、(b)に示した配置では、散乱ベクトルが面内に沿った方向に向いており、表面に直交する格子面の測定も可能である。したがって、(b)の方法によって、単分子膜や表面原子の再構成による構造を評価することが可能である。

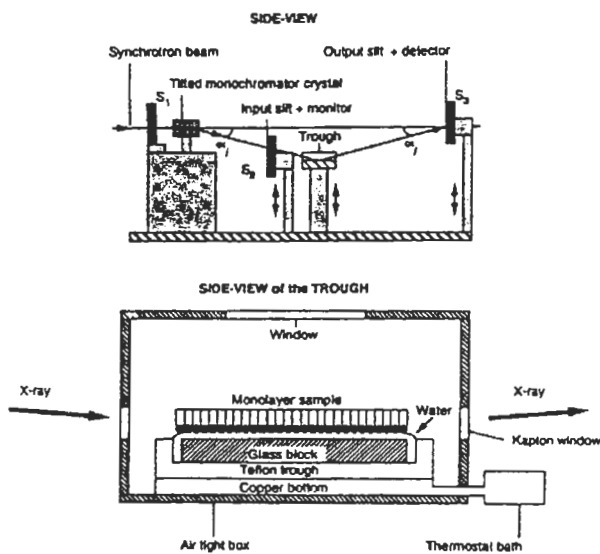


Fig. 7 An experimental set-up of a liquid surface diffractometer at Hasylab, Hamburg [9].

#### 4-1. 有機単分子膜

Fig.7 にハンブルグ放射光施設 Hasylab における液体表面用 X 線回折装置の概略図を示す[9]. 結晶によって X 線を振り下ろす角度を調整し、入射角を変化させることが可能である。

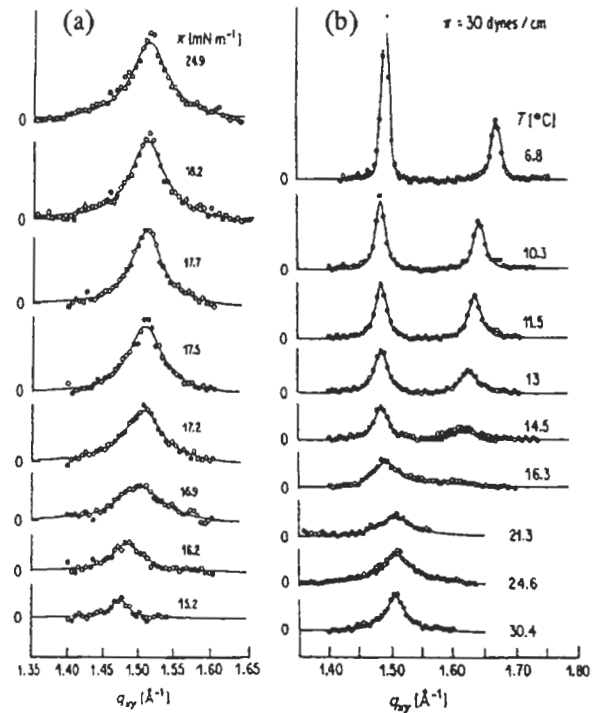


Fig. 8 GIXD patterns of  $C_{21}OH$  monolayer over pure water. (a) Along the isotherm at  $25^\circ C$ , (b) along the isobar at  $30 \text{ mN/m}$  [10].

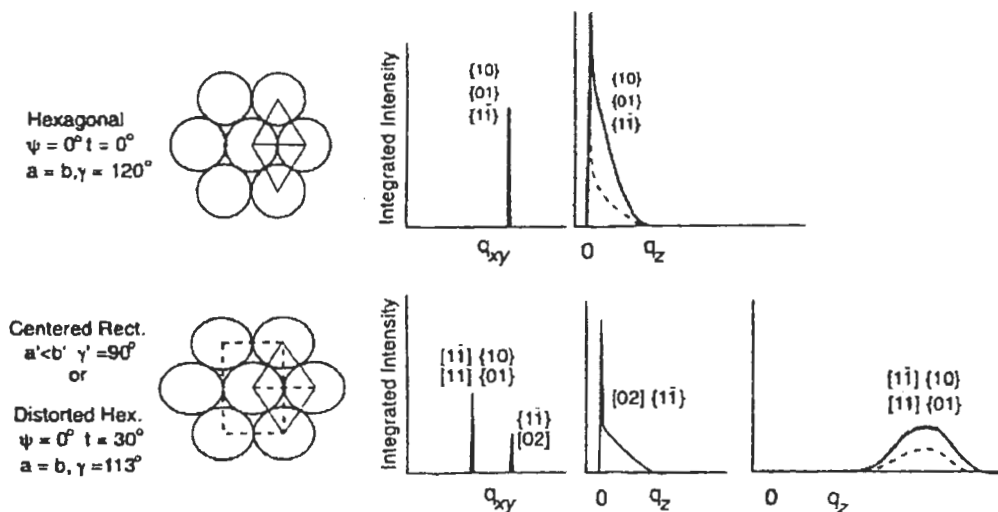


Fig. 9. Diffraction profiles along Bragg rod ( $q_z$ ) from a monolayer of closed-packed alkyl chains and corresponding sytructures [9].

Bartonら[10]は、コーネル大のCHESSにおいて、Langmuir法によって水面上に形成された $C_{21}H_{43}OH$ 単分子膜の面内回折を測定し、Fig.8に示す表面圧力および温度依存性を観測した。Fig.8(a)から、表面圧力の増加にともなってピーク強度が増加するとともに、格子面間隔が減少して密なパッキングが形成され、そのような変化が表面圧力 $\pi=17.7$  mN/m (dynes/cm) でほぼ飽和していることがわかる。また、Fig.8(b)に示すように、同じ表面圧力でも、温度を低下させることにより、六方晶から歪んだ六方晶への転移が起こっていることが明瞭に観測されている。

超薄膜のBragg回折点は、表面に直交する方向に沿って長く伸びる(Bragg ロッド)。そのロッド上に沿った回折強度分布は、Fig.9に示すように分子の倒れ角についての情報を持っており、さらに詳細な構造評価が可能である[9]。

一方、Langmuirの方法によって水面上に形成された単分子膜をシリコン基板上に固定した膜について、微小角入射X線回折法で測定したデータをFig.10に示す。これは、放射光ではなく、実

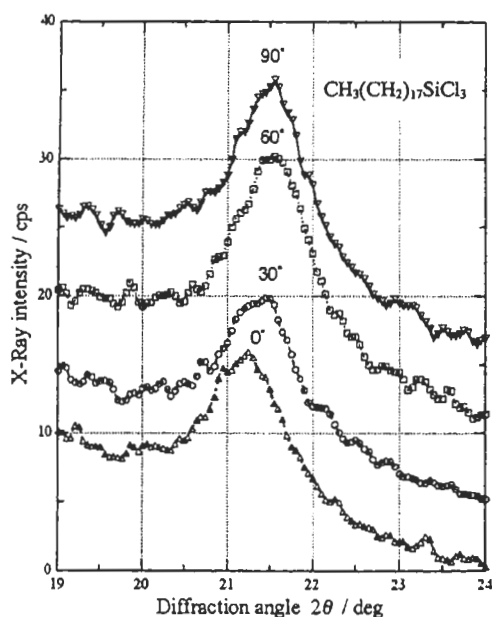


Fig. 10 GIXD patterns for an organosilane monolayer on silicon substrate along to different directions [11].

験室における通常のX線源を用いて得られたデータである[11]。ここで示す4つの曲線は、シリコン基板上に単分子膜を固定する際に引き上げた方向と散乱ベクトルのなす角を変えて測定したものである。引き上げ方向に散乱ベクトルが向いたピークは低角度側にシフトしており、この方向に格子常数が伸びていることがわかる。この変化は、Fig.9に示した、分子の倒れによるものと考えられる。

#### 4-2. 結晶成長のその場観察

今まで述べてきたように、GIXDは表面構造に極めて敏感な測定法である。この特徴を生かして、結晶成長中やさまざまな表面反応における表面構造のその場観察が可能である。

特に化合物半導体の成膜に使われている

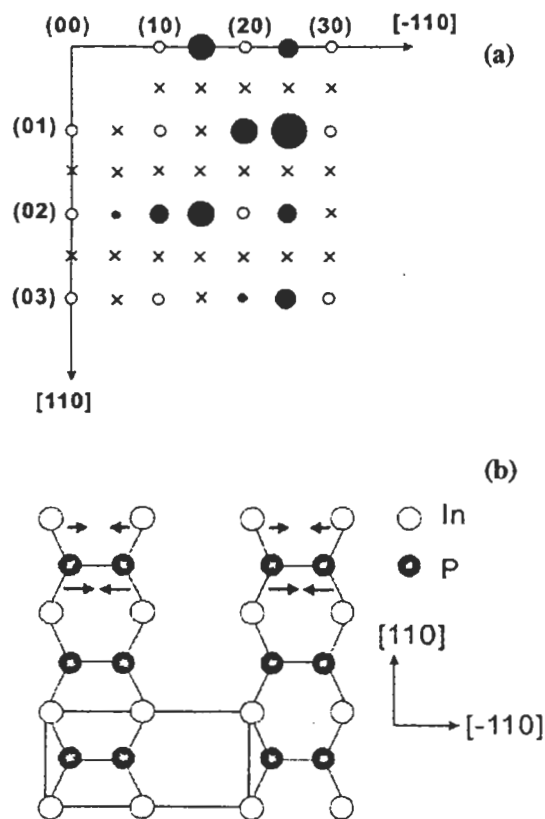


Fig. 11 (a) Surface reciprocal space map of diffraction intensity (Black circles) and Bragg points of the InP bulk crystal. (b) Displacement of the surface atoms [12].

MOCVD 法では, MBE 法のように高真空ではないため, RHEED のような電子によるその場観察が難しく, X線による観測はいつそう重要である. Kawamura らは, SPring8 において MOCVD 成長用の表面回折装置を製作し, InP 基板上に成長時における P リッチ InP 薄膜表面をその場で面内回折法により観測した[12]. その結果, Fig.11(a)の白丸で示したバルクの反射に加え, 黒丸で示した表面の超周期構造による半整数次の反射が観測された. また, この反射は,  $[\bar{1}10]$  方向には現れているが,  $[110]$  方向には観測されていない. これは Fig.11(b)で示すように, 表面に  $(2 \times 1)$  構造が形成されたことによるものと考えられる. さらに,  $(3/2\ 1)$  や  $(3/2\ 3)$  など一部の反射が欠損していること等を考慮して表面構造因子を評価した結果, P 原子が Fig.11(b) の矢印で示す方向に約 20%, In 原子が約 2%シフトしていることが明らかになった.

## 5. まとめ

以上述べてきたように, X線反射率や GIXD は表面や超薄膜の構造解析に極めて有効である. 特に, X線は非破壊で測定が可能な上, 透過力が高いため, 結晶成長炉や水面上でのその場観察が可能である. 特に, 高い指向性と強度を持つ放射光を用いることにより, 最表層の原子の位置を正確に評価することも可能である. また, 実験室においても, 有機単分子膜の反射率や GIXD を測定することができるようになってきた. 今後も, 表面構造解析法のひとつとして, もっと X線が使われるようになると考えられる.

## 参考文献

[1] R.W. James: "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", (1948), (Bell London).

- [2] M.F. Toney, T.C. Huang: J. Materials Research, **3**, 315 (1988).
- [3] S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 3248 (1996).
- [4] L.G.Parratt, Phys. Rev. **95** (1954) 359.
- [5] G.H. Vineyard: Phys. Rev., **B26**, 4146 (1982).
- [6] P.L. Cowan: Phys. Rev., **B32**, 5437 (1985).
- [7] K. Omote and J. Harada: Adv. X-Ray Anal., **43**, 192 (2000).
- [8] H. Matsuoka, E. Mouri, K. Matsumoto: Rigaku Journal, **18(2)**, 54 (2001).  
(<http://www.rigaku.com/RigakuJournal.shtml>).
- [9] J. Als-Nielsen, *et al*: Phys. Rep., **246**, 251 (1994).
- [10] S.W. Barton, *et al*: J. Chem. Phys., **89**, 2257 (1988).
- [11] K. Kojio, A. Takahara, K. Omote, T. Kajiyama: Langmuir, **16**, 3932 (2000).
- [12] T. Kawamura, *et al*: J. Cryst. Growth, **221**, 106 (2000).